

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Januar 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/004591 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11C 3/04**, 3/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07311

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Juli 2002 (02.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 32 842.7 6. Juli 2001 (06.07.2001) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: **PETER, Siegfried** [DE/DE]; Lindenweg 3,
91080 Uttenreuth (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **WEIDNER, Eckhard**
[DE/DE]; Am Dorfweiher 9, 91056 Erlangen (DE).

(74) Anwalt: **BEYER, Andreas**; Wuesthoff & Wuesthoff,
Schweigerstrasse 2, 81541 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR TRANSESTERIFICATION OF FATS AND/OR OILS BY MEANS OF ALCOHOLYSIS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR UMESTERUNG VON FETT UND/ODER ÖL MITTELS ALKOHOLYSE

(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining fatty acid esters, from triacyl glycerides by means of alcoholysis. The invention particularly relates to a method of the transesterification of fats and/or oils by alcoholysis, in which at least one alkyl fatty acid ester is added in such an amount during the initial phase that the resulting reaction mixture is a single phase. A higher reaction rate can thus be achieved with the method thereafter.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Fettsäureestern aus Triacylglyceriden mittels Alkoholyse. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Umesterung von Fett und/oder Öl durch Alkoholyse, bei welchem zur Beschleunigung des Verfahrens in der Anfangsphase mindestens ein Alkanolfettsäureester in einer solchen Menge zugegeben wird, dass das dadurch entstehende Reaktionsgemisch einphasig wird. Dadurch kann in dem Verfahren von vornherein eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit erhalten werden.



WO 03/004591 A1

Verfahren zur Umesterung von Fett und/oder Öl mittels Alkoholyse

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Fettsäureestern aus Triacylglyceriden mittels Alkoholyse. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Umesterung von Fett und/oder Öl durch Alkoholyse, bei welchem zur Beschleunigung des Verfahrens in der Anfangsphase mindestens ein Alkanolfettsäureester in einer solchen Menge zugegeben wird, dass das dadurch entstehende Reaktions-

10 gemisch einphasig wird.

Umesterungsreaktionen an sich sind bekannt. Sie stellen eine kommerziell bedeutsame Klasse industrieller organischer Reaktionen dar. Bei einer Umesterungsreaktion wird ein Ester durch Austausch der Säuregruppen oder durch Austausch der alkoholi-

15 schen Gruppen in einen anderen Ester überführt. Wird die Umesterung durch Austausch der alkoholischen Gruppen vorgenommen, spricht man von der sogenannten Alkoholyse (auch Alkanolyse). Bei der Alkoholyse wird der Alkohol bzw. das Alkanol im Überschuss zugesetzt, um eine hohe Ausbeute am gewünschten Ester zu erhalten. In neuerer Zeit hat im Zusammenhang mit der Erzeugung von Dieselkraftstoff

20 aus nachwachsenden Rohstoffen die Herstellung von Alkylestern, insbesondere von Methylestern, durch vegetabilische Öle (z.B. Rapsöl, Sojaöl), erheblich an Aktualität gewonnen.

Die Umesterung ist eine Gleichgewichtsreaktion, die in der Regel bereits durch

25 Mischen der Reaktanden ausgelöst wird. Die Reaktion verläuft jedoch so langsam, dass für die kommerzielle Durchführung der Reaktion in der Regel ein Katalysator erforderlich ist. Als Katalysatoren dienen üblicherweise starke Säuren oder starke Basen.

30 Fette und Öle bestehen überwiegend aus Glyceriden (Mono-, Di- und Triglyceriden). Bei der Umesterung solcher Fette und Öle kann die Komponente Glycerin durch niedermolekulare einwertige Alkohole substituiert werden. In der Praxis wird hierzu häufig die Methode nach Bradshaw (beschrieben in den US-Patenten 2,271,619 und 2,360,844) angewandt. Die Reaktion wird in einem offenen Behälter, der aus ge-

35 wöhnlichem Kohlenstoffstahl bestehen kann, durchgeführt. Das Fett oder Öl muss trocken (wasserfrei), sauber und vor allem neutral sein, d.h. der Gehalt an freien Fettsäuren muss vernachlässigbar gering sein (Säurezahl nicht höher als 1,5). Im

allgemeinen wird zur Erhöhung der Ausbeute und der Reaktionsgeschwindigkeit dem Reaktionsgemisch der einwertige Alkohol in hohem Überschuss zugesetzt (das Äquivalentverhältnis ist oft höher als 1:6).

5 In einer Arbeit von Wright et al. (H.J. Wright, J.B. Segur, H.V. Clark, S.K. Coburn, E.E. Langdon and R.N. DuPuis, Oil & Soap, **21** [1944] 145 - 148) wurden die genau-
en Bedingungen für die Alkoholyse von Fetten mit Methanol und Ethanol im Detail
untersucht. Weiterhin wird von den Autoren über Experimente über die Alkoholyse
mit anderen einwertigen Alkoholen berichtet. Es wird dargelegt, dass die oben
10 beschriebene, mit Alkali katalysierte Alkoholyse nur dann völlig erfolgreich ist, wenn
das Fett nahezu frei von freien Fettsäuren und das Reaktionsgemisch frei von Wasser
ist. Ist eine dieser Bedingungen nicht erfüllt, kommt es zur Verseifung, die einen
Verlust an Alkalinität und die Bildung einer Gelstruktur zur Folge hat, die die Abtren-
nung und das Absetzen des Glycerins verhindert oder verlangsamt.

15 Die Umesterung der Triacylglyceride mittels Alkoholyse ist dadurch gekennzeichnet,
dass die Reaktion zwischen Alkanol und Triacylglyceriden einer Anlaufphase bedarf,
in der nur eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit besteht, weil die Reaktions-
komponente Alkanol nicht im Öl löslich ist. Besonders bei der Herstellung von Me-
thylestern ist dieser Umstand sehr störend, da Methanol nur wenig löslich in den
20 umzuesternden Ölen und Fetten ist. Dagegen ist Methanol in den Methylestern der
Fettsäuren gut löslich. Wegen der geringen Methanolkonzentration im Öl läuft die
Umesterungsreaktion nur langsam ab. Die Reaktionsmischung muss kräftig durch-
mischt werden bis schließlich der Gehalt an Estern soweit angestiegen ist, dass das
25 Reaktionsgemisch einphasig wird und die Reaktionsgeschwindigkeit plötzlich stark
ansteigt.

Als Katalysatoren werden in der Praxis Alkalimetalle oder Alkoholate der Alkalimetalle
verwendet. Die alkalischen Katalysatoren lösen sich im Reaktionsgemisch auf, d.h.
30 die Reaktion wird homogen katalysiert. Die Alkalimetalle und ihre Alkoholate werden
im Verlaufe der Reaktion zu Seifen umgesetzt, die sich besonders im entstehenden
Glycerin lösen und dessen Weiterverarbeitung zu reinem Glycerin verteuern. Aber
auch im Methylester verbleiben geringe Mengen an Alkali, die bei der Verwendung
der Methylester als Dieselkraftstoff nicht ganz problemlos sein dürften. Deswegen
35 wurden in neuerer Zeit auch heterogen katalysierte Verfahren, z.B. unter Verwen-
dung eines Metallsalzes einer stark basischen Aminosäure als festen im Reaktionsge-
misch unlöslichen Katalysator vorgeschlagen (Patentanmeldung DE 199 50 593 A1).

- 3 -

Ferner wurde ein Katalysator auf Basis von Titanoxiden entwickelt, der den Nachteil hat, dass die Reaktionstemperaturen im Bereich von 240°C liegen.

5 Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es die Aufgabe der Erfindung diese Anlaufphase bei mäßigen Reaktionstemperaturen zu eliminieren bzw. zu verkürzen und das Verfahren damit effektiver zu gestalten.

10 Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren zur Umesterung von Fett und/oder Öl mittels Alkoholyse, bei welchem dem umzuesternden Fett und/oder Öl zur Durchführung der Alkoholyse ein Alkanol, insbesondere ein einwertiges Alkanol im Überschuss zugegeben wird, dadurch gekennzeichnet, dass dem Fett und/oder Öl mindestens ein Alkanolfettsäureester in einer solchen Menge zugegeben wird, dass das dadurch entstehende Reaktionsgemisch bei Reaktionsbedingungen einphasig wird.

15 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass schon eine recht kleine Menge an zugeführten Alkanolfettsäureestern diese Aufgabe lösen kann. Die Zugabe der Alkanolfettsäureester kann dabei vor, nach oder gleichzeitig mit der Zugabe des Alkanols stattfinden.

20 Nach dem Verfahren dieser Erfindung wird die Anfangsphase bei der Umesterung dadurch vermieden bzw. verkürzt, dass beispielsweise für den Fall der Alkoholyse mit Methanol ein Teil der kontinuierlich erzeugten Methylester dem Ausgangsprodukt an Triacylglyceriden in solchen Mengen zugesetzt wird, dass das Gemisch aus Öl, 25 Methanol und Methylester einphasig wird.

30 Wenn das Reaktionsgemisch in einer einzigen Phase vorliegt, ist die wirksame Alkanolkonzentration von Anfang an hoch und die Reaktion läuft entsprechend schnell ab. Beispielsweise wurde bei 135°C in der Anfangsphase eines mit Zinkarginat heterogen katalysierten Prozesses (Methylesterherstellung aus Palmöl) eine Reaktionsgeschwindigkeit von 0,8 g/skg_{Znarg} und nach Eintritt von Einphasigkeit eine Reaktionsgeschwindigkeit von 2,5 g/skg_{Znarg} gemessen.

35 Das Fett und/oder Öl, welches in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, kann insbesondere biologischen Ursprungs sein.

Die Menge an Alkanolfettsäureestern, die zur Herstellung eines einphasigen Gemisches zugegeben werden muss, hängt von der Qualität des Öles, der Höhe des

- 4 -

Alkanolüberschusses und der Reaktionstemperatur ab. Der Alkanolüberschuss wird zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Ausbeute an Fettsäurealkanolestern im allgemeinen mit einem Äquivalentverhältnis (d.h. Verhältnis von Mol Fettsäuren im Fett und/oder Öl zu Mol einwertigem Alkanol) von 1:6 oder darüber angewendet.

Alkanolfettsäureester, welche in dem Verfahren vorzugsweise zugegeben werden, sind z.B. Methylester, Ethylester und/oder Propylester.

Die Alkanolfettsäureester werden vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 12 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Fett und/oder Öl zugegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders wirkungsvoll, wenn beabsichtigt ist, die Umesterung in einem heterogen katalysierten Prozess, welcher vorzugsweise kontinuierlich sein kann, zu betreiben. Aber auch bei einem homogen katalysierten Verfahren ist das Verfahren nach dieser Erfindung vorteilhaft, weil die Kosten für die Verwirbelung der beiden Phasen in der Anfangsphase der Reaktion gespart werden können. Solche heterogen katalysierten Verfahren werden beispielsweise in der oben erwähnten DE 199 50 593 beschrieben.

So wird in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dem Verfahren ein Katalysator zugesetzt, welcher entweder ein löslicher Katalysator oder ein in Alkanolen und im Reaktionsgemisch unlösliches Metallsalz einer Aminosäure oder eines Aminosäurederivats sein kann.

Der gelöste Katalysator kann beispielsweise in gelösten Alkalimetallen oder Alkoholaten von Alkalimetallen bestehen.

Der unlösliche Katalysator kann eine Metallkomponente aufweisen, die Calcium, Strontium, Barium, ein anderes Erdalkalimetall, oder ein Schwermetall, insbesondere Silber, Kupfer, Zink, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Lanthan oder ein anderes Seltenmetall ist, während die Aminosäurekomponente des unlöslichen Katalysators quarternären Stickstoff oder eine Guanidinogruppe enthalten kann. Besonders bevorzugt ist der unlösliche Katalysator ein Schwermetallsalz des Arginins, insbesondere das Zinksalz oder das Cadmiumsalz des Arginins. Die im Reaktionsgemisch

- 5 -

unlöslichen, katalytisch aktiven Salze können dabei auf einem geeigneten Träger niedergeschlagen sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich besonders effektiv durchführen, wenn
5 der Anteil an freien Fettsäuren in dem umzuesterndem Fett und/oder Öl weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% beträgt.

Es wurde außerdem gefunden, dass die Reaktionstemperaturen bei der heterogen
10 katalysierten Umesterung vorzugsweise im Bereich von 80 bis 160°C, insbesondere im Bereich von 100 bis 150°C liegen sollten.

Besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Vorgehen, bei
dem die Alkanolfettsäureester rezirkuliert werden, die nach Abtrennung des Glycerins
15 aus dem Produktstrom bei der anschließenden Abtrennung und Reinigung der Hauptmenge der erzeugten Methylester durch Destillation als Sumpfprodukt zurückbleiben. Auf diese Weise werden gleichzeitig geringe Mengen an nicht umgesetzten Glyceriden rezirkuliert. Außerdem wird dadurch der Glyceringehalt in der Endphase der Reaktion herabgesetzt und die Ausbeute der Gleichgewichtsreaktion entsprechend erhöht. Insgesamt wird so eine kontinuierliche Prozessführung ermöglicht.

20 Die Menge an Methylestern, die zur Herstellung von Einphasigkeit bei Reaktionstemperaturen im Bereich von 100 bis 150°C bevorzugt ist, beträgt ca. 12 bis 20 Gew.-%.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren an verschiedenen Beispielen
25 näher erläutert.

So wurde das erfindungsgemäße Verfahren an einer Mischung aus Sonnenblumenöl und Methanol getestet. In diesem Fall genügte bei 135°C und einem Äquivalentverhältnis von Mol Fettsäuren im Öl zu Methanol von 1:6 (60 Gew.-% Sonnenblumenöl
30 und 40 Gew.-% Methanol) ein Zusatz von ca. 15% Gew.-% Methylester bezogen auf das Öl, um ein Einphasensystem zu erzeugen. Der sich einstellende Druck betrug im beschriebenen Fall 5 bar. Als Katalysator diente Zinkarginat. Die Reaktionsgeschwindigkeit betrug 2,5 g/skg_{Znarg}. In diesem Beispiel wurde von vornherein eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit erhalten.

35 Außerdem wurde Palmöl bei 150°C mit Methanol im Äquivalentverhältnis von 1:6 vermischt und Zinkarginat als Katalysator zugegeben. Nach Zugabe von 20 Gew.-%

- 6 -

Methylester bezüglich Palmöl war das Gemisch einphasig. Die Reaktionsgeschwindigkeit war mit 3,2 g/skg_{Znarg} von vornherein hoch. Die Anfangsphase mit niedriger Reaktionsrate wurde übersprungen.

5 Palmöl wurde weiterhin bei 85°C mit Methanol im Äquivalentverhältnis von 1:6 vermischt und Zinkarginat als Katalysator zugegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit betrug 0,05 g/skg_{Znarg}. Nachdem durch Zugabe von Methylester (ca. 13 Gew.-% bezüglich Öl) das Reaktionsgemisch einphasig war, wurde bei Umgebungsdruck eine Reaktionsgeschwindigkeit von 0,35 g/skg_{Znarg} gemessen.

10 Bei Reaktionstemperaturen von 200 bis 240°C werden nach dem in der deutschen Patentschrift DE 198 03 053 C1 beschriebenen Verfahren mit Zinkseifen als Katalysatoren bei Drücken bis zu 90 bar Triglyceride bei hohem äquivalenten Überschuss an Methanol (Äquivalentverhältnis höher als 1:6) zu Estern umgesetzt. Unter diesen
15 Bedingungen ist ein höherer Methylestergehalt notwendig, um ein Einphasensystem herzustellen, als in dem genannten Beispiel bei 135°C.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Umesterung von Fett und/oder Öl mittels Alkoholyse, bei welchem dem umzuesternden Fett und/oder Öl zur Durchführung der Alkoholyse ein Alkanol, insbesondere ein einwertiges Alkanol im Überschuss zugegeben wird, dadurch gekennzeichnet, dass dem Fett und/oder Öl mindestens ein Alkanolfettsäureester in einer solchen Menge zugegeben wird,
10 dass das dadurch entstehende Reaktionsgemisch einphasig wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der zugegebene Alkanolfettsäureester ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Methylestern, Ethylestern und/oder Propylestern.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkanolfettsäureester in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Fett und/oder Öl zugegeben wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zur Durchführung der Reaktion ein im Reaktionsgemisch löslicher Katalysator zugegeben wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zur Durchführung der Reaktion dem Reaktionsgemisch ein in Alkanolen und im Reaktionsgemisch unlösliches Metallsalz einer Aminosäure oder eines Aminosäurederivates zugesetzt wird.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoholyse durch gelöste Alkalimetalle oder Alkoholate der Alkalimetalle katalysiert wird.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkomponente des Katalysators Calcium, Strontium, Barium, ein anderes Erdalkalimetall oder ein Schwermetall, insbesondere Silber, Kupfer, Zink, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Lanthan oder ein anderes Seltenerdmetall ist.

- 8 -

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminosäurekomponente des Katalysators quarternären Stickstoff oder eine Guanidinogruppe enthält.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Schwermetallsalz des Arginins, insbesondere das Zinksalz oder das Cadmiumsalz des Arginins ist.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil freier Fettsäuren in dem umzuesterndem Fett und/oder Öl weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% beträgt.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Umesterung bei Temperaturen in dem Bereich von 80 bis 160°C, vorzugsweise in dem Bereich von 100 bis 150°C durchgeführt wird.
- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der dem Reaktionsgemisch zugesetzte Alkanolfettsäureester aus dem bei der Umesterung resultierenden Produktstrom in das Verfahren rezirkuliert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/07311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C11C3/04 C11C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11C C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CA 2 131 654 A (BOOCCOCK DAVID G B) 9 March 1996 (1996-03-09) page 4, line 7 - line 33; claims; example 1	1,4,6,10
A	WO 01 12581 A (BOOCCOCK DAVID GAVIN BROOKE) 22 February 2001 (2001-02-22) claims	1,4,10
A	GB 575 416 A (PROCTER & GAMBLE) 18 February 1946 (1946-02-18) claims; example 1	1-4,7,11
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 December 2002

Date of mailing of the international search report

11/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07311

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SERCHELI ET AL: "Alkylguanidine-catalyzed heterogeneous transesterification of soybean oil"</p> <p>JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. CHAMPAIGN, US, vol. 76, no. 10, 1999, pages 1207-1210, XP002163432</p> <p>ISSN: 0003-021X</p> <p>the whole document</p> <p>-----</p>	1,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07311

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 2131654	A	09-03-1996	CA 2131654 A1	09-03-1996
WO 0112581	A	22-02-2001	AU 6551900 A	13-03-2001
			BR 0013396 A	30-04-2002
			WO 0112581 A1	22-02-2001
			CN 1370140 T	18-09-2002
			EP 1206437 A1	22-05-2002
GB 575416	A	18-02-1946	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07311

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11C3/04 C11C3/10		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C11C C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CA 2 131 654 A (BOOCCOCK DAVID G B) 9. März 1996 (1996-03-09) Seite 4, Zeile 7 - Zeile 33; Ansprüche; Beispiel 1 ---	1,4,6,10
A	WO 01 12581 A (BOOCCOCK DAVID GAVIN BROOKE) 22. Februar 2001 (2001-02-22) Ansprüche ---	1,4,10
A	GB 575 416 A (PROCTER & GAMBLE) 18. Februar 1946 (1946-02-18) Ansprüche; Beispiel 1 ---	1-4,7,11
-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center;">4. Dezember 2002</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center;">11/12/2002</div>
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center;">Grittern, A</div>

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SERCHELI ET AL: "Alkylguanidine-catalyzed heterogeneous transesterification of soybean oil" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. CHAMPAIGN, US, Bd. 76, Nr. 10, 1999, Seiten 1207-1210, XP002163432 ISSN: 0003-021X das ganze Dokument -----	1,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07311

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
CA 2131654	A	09-03-1996	CA	2131654 A1	09-03-1996
WO 0112581	A	22-02-2001	AU	6551900 A	13-03-2001
			BR	0013396 A	30-04-2002
			WO	0112581 A1	22-02-2001
			CN	1370140 T	18-09-2002
			EP	1206437 A1	22-05-2002
GB 575416	A	18-02-1946	KEINE		